

Japanese Patent Application Publication (JP-B) No.54-25957

Publication Date: August 31, 1979

Application No.: 51-9947

Application Date: January 31, 1976

**TITLE: POLYMERS FOR AQUEOUS PROCESSED PHOTORESISTS**

Applicant: Dynachem Corporation, Santa Ana, Calif.

**Abstract:**

A new photopolymerizable composition which contains an addition polymerizable monomer, a photoinitiator, and an improved binding agent which is a polymer of three types of monomeric materials, namely, a styrene-type monomer, an acrylate monomer, and an alpha, beta-unsaturated carboxyl-containing monomer. These compositions are useful for flexible photopolymerizable films which, after exposure, may be developed in aqueous alkaline solutions. These films may be used as photo-resists, screen stencils and printing plates.

## ⑯特許公報(B2) 昭54-25957

⑯Int.Cl.2	識別記号	⑯日本分類	庁内整理番号	⑯⑯公告 昭和54年(1979)8月31日
C 08 F 2/50		26(3)B 0	6358-4J	
C 08 F 2/44//		26(3)A 22		発明の数 1
G 03 C 1/68		26(3)A 103	6791-2H	
G 03 F 7/10		116 A 415	7267-2H	
H 05 K 3/06		103 B 0	7638-5F	(全 12 頁)
		59 G 416		

1

2

## ⑯光重合性組成物およびその製法

⑯特 願 昭51-9947

⑯出 願 昭51(1976)1月31日

公 開 昭52-94388

⑯昭52(1977)8月8日

⑯発明者 メルヴィン・エイ・リブソン

アメリカ合衆国カリフォルニア州

92632フアラートン・アルテ

イヴォ・ブレース 2829 10

同 ニージン・ザドー

アメリカ合衆国カリフォルニア州

92633フアラートン・ミラダ

1609エイ・ヴィア

⑯出願人 ダイナケム・コーポレーション 15

アメリカ合衆国カリフォルニア州

92680タステイン・ミッシェ

ル・ドライブ 2632

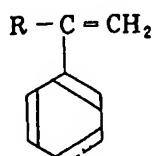
⑯代理 人 弁理士 中村稔 外1名

## ⑯特許請求の範囲

1 (A) 100°Cより高い沸点を有する1またはそれ以上の非ガス状化合物より本質的に成る附加重合物質 10~60重量部;

(B) 光により開始される遊離基発生附加重合開始系;および

(C) 一般式



(但し、式中、

Rは水素、1~6個の炭素原子を有するアルキル基またはハロ基を示す)

を有する群から選ばれた1またはそれ以上のステレン型化合物またはその環置換誘導体を含有する第1重合性物質 40~60%;

アルキル基が1~6個の炭素原子を有し、ヒドロキシアルキル基が2~6個の炭素原子を有するアルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、ヒドロキシアルキルアクリレート、またはヒドロキシアクリルアクリレートより成る群から選ばれる1またはそれ以上の化合物を含有する第2重合性物質 15~45%;

3~15個の炭素原子を有する1またはそれ以上のα・β-不飽和カルボキシル基含有モノマーを含有する第3重合性物質 15~40%;

の重合体であつて、40%溶液になる様にメチルエチルケトンに溶解した場合に、ブルツクフイールド粘度で少くとも2000センチボイズの粘度を有する予備成形された高分子重合結合剤 40~90重量部

20 より成り、pH 9乃至14のアルカリ水溶液に可溶であり、1ミル厚のフィルムにおいて10~20のスワード硬度、2ミル厚のフィルムにおいて8~14のスワード硬度を有することを特徴とする光重合性組成物。

25 2 予備成形された高分子重合結合剤が

40~60% ステレン;

15~45% メチルメタアクリレートとエチルアクリレートより成るアクリレート成分;

30 15~40% メタクリル酸

の共重合体である特許請求の範囲第1項に記載の共重合性組成物。

35 3 予備成形された高分子重合結合剤のメチルエチルケトン中40%溶液が2500~8000セ

ンチボイズの粘度を有する特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

4 予備成形された重合結合剤が、

45~55%の第1単量体物質；

25~35%の第2単量体物質；および

18~30%の第3単量体物質

の重合体である特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

#### 発明の詳細な説明

本発明は、新規な光重合性組成物およびその使用法に関し、更に詳しくは、アルカリ水溶液によって現像でき、しかもその水溶液から可撓性フィルムを生ずる感光性組成物に関する。

かかる感光性組成物から形成されるフォトレジストは、通常に使用されているメツキ液やエッチング液に対して耐性があるから、プリント回路用フォトレジストとして用いられ、またスクリーンステンシルや印刷板の成形材料としても有用である。

有機溶媒は一般にコストが高く、毒性があり、かつ可燃性もある。その上、空気や水を汚染するという欠点をも有している。そのためかかる有機溶媒を使用しないで現像できる感光性組成物を得ることが長い間熱望されて来た。かかる有機溶媒を使用しないで、アルカリ水溶液で現像される系が英國特許第1361298号に記載されている。この英國特許第1361298号に記載されている組成物は企図された目的には非常に有用であるが、それを乾燥したフィルム横層体として用いたときに極めて可撓性に欠けるという欠点を有している。脆いフィルムは使用中または使用前にクラックを生ずるばかりでなく、使用者がマスターを所望のサイズに切断する時に適度にスリットし損うという欠点を有する。また、スリット端にはスライバーが形成され、光重合性組成物層を、基体であるポリエステル層から分離させる欠点をもつ。この現象の起る領域では光重合性組成物層に適度の感光が起らず、現像後のレジストとしての機能を失う。このように脆いフィルムは、たとえそれが回路板として使用されても回路板を折り曲げた時にクラックが起きたり、またフィルムが回路板から剥離したりするため可撓性の回路設計には役立たない。

従来公知の手段として可撓性を改良するため外

部可塑剤を混入する例がある。しかしながらこの方法によつては可塑剤が時間と共にミグレイションを起こしたり、ひどいコールドフローを起こしたりして必ずしも満足のゆくものでなかつた。特にコールドフローは、フィルムのロールが静的負荷の状態に置かれるため短時間で、光重合性物質を層間からじみ出しがちであるから、耐え難い欠点となつてゐる。このにじみ出た物質がロールの端で融け、不可能といわぬまでも均一にしかも対向するフィルムを損うことなくロールからほぐすことを困難にするということである。また、前記外部可塑剤を含む組成物からフィルムを製造するに当つては、乾燥を正確にコントロールしないと、可塑剤が蒸発してしまいもとの脆い状態のフィルムになつてしまふ。

本発明は、乾燥フィルムであつても外部可塑剤なしで良好な可撓性を示すと同時に高い耐コールドフロー性を有する水で現像される光重合性組成物を発見したことがある。その上、この組成物を露光して重合体に変性した個所は、プリント回路や化学的機械部品の製造に当つて使用される典型的な溶液—アルカリ性エッティング剤やアルカリ性メツキ液等一に対して著しい耐性を示す。

要するに、本発明の利点は、(1)ステレン型モノマー、(2)アクリレート型モノマー、および(3)不飽和カルボキシル基含有モノマーからなる共重合体を適合する巨大分子の高分子結合剤として選定したことにある。第1の成分は、重合体に固さと耐化学药品性を付与し、第2の成分は重合体の骨格に可撓性と可塑性とを付与し、第3の成分はアルカリ可溶性を付与する。

本発明の光重合性組成物は、(1)10~60重量部の通常の附加重合で非ガス状のエチレン性不飽和化合物と、(2)40~90重量部の前記結合剤と(3)1~10重量部の通常のフリーラジカル光重合開始剤とから構成される。通常の熱附加重合禁止剤も、5重量部まで、好ましくは0.005~2.0重量部まで加えてよい。さらに前記組成物には、染料や顔料、その他光重合性組成物の物理的化学的性質を向上させるのに役立つ。例えば可塑剤、接着促進剤等の添加物を添加してもよい。

エチレン性不飽和化合物は、少なくとも1つの

末端エチレン基( $\text{CH}_2=\text{C}\equiv\text{C}$ )を有し、かつ大

気圧下で100℃以上の沸点を有し、その上フリーラジカル光重合的開始剤による連鎖重合反応で高分子量の重合体を形成するものでなければならない。このような化合物は、米国特許第2760863号に開示されている。

この化合物としては、常温で液体または固体であつて1~4またはそれ以上の、好ましくは2個またはそれより多くの末端エチレン基を有し、かつ熱可塑性重合性結合剤に可塑剤的作用を有するものが望ましい。好ましい化合物としては、炭素原子数2~15のアルキレングリコールまたは1~10のエーテル結合を有するポリアルキレンエーテルグリコールから合成されたアルキレンまたはポリアルキレングリコールジアクリレートが挙げられる。これらは単独ではまた混合物としても使用できる。

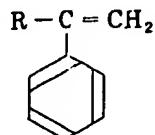
露光によつて不溶性になる速さ、これは多分、高分子の急速な網目構造になることに因ると考えられるが、低分子量の付加重合性成分のうち、付加重合性エチレン結合を有する成分、特にこのエチレン結合が末端にある化合物、少なくとも前記結合の1つが二重結合性の炭素、即ち炭素炭素二重結合、窒素、酸素、イオウ等のヘテロ原子と二重結合を形成するような炭素と共に存在する残基を有する成分が最も優れている。これらの化合物として、エチレン性不飽和基とくにビニリデン基がエステルまたはアミド構造と共に存在しているものがよい。次に、特定する化合物はこれらの群の化合物をさらに説明するためのものである。ポリオールの不飽和エステル、特にメチレンカルボン酸のエステル、例えば、エチレンジアクリレート；ジエチレングリコールジアクリレート；テトラエチレングリコールジアクリレート；グリセリンジアクリレート；トリメチロールプロパントリアクリレート；グリセリントリアクリレート；エチレンジメタクリレート；1·3-ブロビレンジメタクリレート；1·2·4-ブタントリオールトリメタクリレート；1·4-ベンゼンジオールジメタクリレート；ベンタエリトリトルテトラメタクリレート；1·3-ブロバンジオールジアクリレート；1·5-ベンタンジオールジメタクリレート；ビス4·4'-(2-ヒドロキシエチル)フェニル-2·2'ブロバン等のポリエチレングリコールとエトキシル化アルコールとフェノ

ールとからなるビスアクリレートまたはビスマタクリレート；不飽和アミド、特にメチレンカルボン酸や、メチレンビスアクリルアミド；メチレンビスマタクリルアミド；1·6-ヘキサメ

5 テレンビスマタクリルアミド；ジエチレントリアミントリスメタクリルアミド；ビス(メタクリルアミドプロポキシ)エタン； $\beta$ -メタクリルアミドエチルメタクリレート；N-[ $(\beta$ -ヒドロキシエチルオキシ)エチル]アクリルアミド等  
10 の $\alpha$ · $\Omega$ -ジアミンおよび酸素原子介在の $\Omega$ -ジアミン類のアミド；ジビニルサクシネート、ジビニルアジペート、ジビニルフタレート、ジビニルテレフタレート、ジビニルベンゼン-1·3-ジスルホネート、ジビニルブタン-1·4-ジスルホネート等のビニルエステル；ソルブアルデヒド(ヘキサジエナール)等の不飽和アルデヒド。

好ましい単量体は二官能性または多官能性の単量体であるが、単官能性の単量体も使用できる。加えるべき単量体の量は、特定する熱可塑性重合体によつて変えられる。

重合性結合剤のステレン型成分は、一般式



(式中、Rは水素、炭素原子数1~6のアルキル基またはハロゲンである)で表わされる化合物である。ベンゼン環は、ニトロ基、アルコキシ基、アシル基、カルボキシル基、スルホ基、ヒドロキシ基またはハロゲン等の官能基で置換されてもよい。ベンゼン核の置換残基は1~5の範囲であつてよい。好ましい置換基としては、メチルまたは $t$ -ブチル基等の单一のアルキル基である。上述の化合物のうち最も好ましい化合物は、ステレン、 $\alpha$ -メチルステレン、 $\beta$ -メチルステレンおよび $\beta$ - $t$ -ブチルステレンである。

アクリレート型成分は、炭素原子数1~12、好ましくは1~6のアルキル基を有するアルキルヒドロキシアルキルアクリレート、またはアルキル、ヒドロキシアルキルメタクリレートである。これらの化合物の例として、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、ヒドロキシプロピルメ

タクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレートおよびヒドロキシエチルアクリレートがある。またこれらの化合物2種またはそれ以上のものの混合物も用いられる。

第3共単量体としては、炭素原子数3~15、好ましくは3~6の不飽和カルボキシル基含有単量体の1またはそれ以上が挙げられる。最も好ましい化合物としては、アクリル酸およびメタクリル酸がある。使用し得る他の酸としては、ケイ皮酸、クロトン酸、ソルビン酸、イタコン酸、プロピオール酸、マレイン酸およびフマル酸がある。またこれらの半エステル類または無水物も可能である。結合剤中の3成分の割合は、その結合剤を混入する光重合性組成物が次の各性質をもつよう選択されねばならない。即ち、第1に、光重合性組成物は、可撓性があり、かつ固くなければならない。ただし粘着性があつてはならない。第2に、未露光光重合性物質は、pH 9~14のアルカリ水溶液中で現像されなければならない；第3に光重合性物質は、穏和なアルカリ水溶液ないしはエッティング剤（pH 約8.5のピロリン酸銅メキシカル）に対して耐性がなければならない；第4に、結合剤の40%メチルエチルケトン溶液の粘度は、少なくとも2000センチボイズでなければならない。この粘度の好ましい範囲は、2500~8000センチボイズである。粘度の測定は、いずれもブルックフィールドの粘度計による。

結合剤を合成するのに使用される単量体の3成分の重量割合を次表に示す。

結合剤成分	広い範囲	好適範囲
スチレン型	40~60%	45~55%
アクリレート基	15~45%	25~35%
カルボン酸基	15~40%	18~30% 35

乾燥フィルムを実験室的に製造するに当つての塗布および乾燥法として次のものがある。即ち、メチルエチルケトン溶液にすべての成分を混入し攪拌して塗布溶液を作る。この溶液をさらにケトン溶液で希釈して、粘度を100~200センチボイズにする。この塗液を、強化ガラス上に拡げた長さ10フィート、幅5センチのポリエステル膜上に塗布する。均一な薄い塗膜は、マイヤーロ

ツドないしはガードナードクターナイフを用いて形成する。厚さは、乾燥後1ないし2ミルの厚さのフィルムになるように調整する。

乾燥は、例えば150ワットのドライヤーを用いて行なう。ドライヤーは、全乾燥を行い得る実験室規膜のトンネルの一方の端に置かれる。熱風を20分間継続的に送風し、残存溶媒の量が約0.1~2%になるまでフィルムを乾燥する。この程度の残存溶媒量では、乾燥フィルムレジストの化学的、物理的特性を害することはない。

乾燥フィルムの可撓性は、そのフィルムをしづくちやに丸め、次いで引き伸ばすことによつて測る。こうした数多くの折りたたみを積み重ねると脆いフィルムであれば、クラックないしは剝離が起る。他方、可撓性のフィルムであれば、連続したシートの状態で残る。

可撓性と乾燥の寛容度とは、試料フィルムを強制対流炉中で82°C (180°F)、10分間過剰乾燥する試験法によつても調べられる。勿論、過剰乾燥した試料は、上述の試験法に供される。薄い1、2ミル程度の非支持光重合体フィルムのコールドフロー性についての工業的測定法は、フィルム自体の性癖もあつて確定したものは認められていない。最もよい方法は、現実に2ミルの光重合性フィルムを少なくとも152メートル (500フィート)、通常の張力下で芯に捲き、そのフィルムを相当の期間室温下で端で立てて置くことである。良好なフィルムであれば、6ヶ月間18°~24°C (65°~75°F) であつても30端に溶融の現象が起らない。

前述の経験的なコールドフロー測定法と密接な関係を有する2つの定性的な測定法がある。その1つはスウォード硬度法であり、他の1つは“真空中のコールドフロー”法 (cold-flow-under-vacuum) である。

スウォード硬度指数は、試料フィルムの表面硬度と標準ガラスの表面硬度の比で表わされる。スウォードロッカーは最初ガラスに対する読み100を目盛り、次いで同一ガラスシート上に横40層した試料フィルムの読みを計る。良好な1ミルの水で現像できるフィルムのスウォード硬度は10~20であり、また2ミルフィルムのそれは8~14である。

静的負荷としての真空下コールドフロー法にお

いては、試料フィルムを銅に積層し、次いでポリエスチル基体を適当な位置に置いて、細いワイヤ（直径1.2～1.3ミル）を頂部に置く。全系を5分間675cmHgの真空中に放置する。処理後ポリエスチル基体を注意深く取り除き、ワイヤの目盛をフィルムの端からの“にじみ出し”と同じく写真にとる。このフィルムの写真と既知のコールドフロー特性を有するフィルムとを比較検討する。

前に述べたように本発明の組成物からなるレジストは、通常のメツキ液およびエッティング液に耐性がある。もつとも驚くべきことはピロリン酸銅溶液に対する耐性である。ピロリン酸銅はメツキに使用され、きわめて高いアルカリ度を有する。レジストに影響しない他の溶液としては、塩化第二鉄、過硫酸アンモニウムおよび硫酸クロム溶液がある。

本発明の組成物で使用される光重合開始剤は、化学線で活性化でき、185℃またはそれ以下の温度では熱的に活性化しない物質が推奨される。これらの物質としては、次に挙げるような置換または非置換の多核キノンがある。9・10-アントラキノン；1-クロロアントラキノン、2-クロロアントラキノン、2-メチルアントラキノン；2-エチルアントラキノン；2-tert-ブチルアントラキノン；オクタメチルアントラキノン；1-4-ナフタキノン；9-10-フェナントラキノン；1-2-ベンズアントラキノン；2-3-ベンズアントラキノン；2-メチル-1-4-ナフタキノン；2-3-ジクロロナフタキノン；1-4-ジメチルアントラキノン；2-3-ジメチルアントラキノン；2-フェニルアントラキノン；2-3-ジフェニルアントラキノン；アントラキノンのスルホン酸のナトリウム塩；3-クロロ-2-メチルアントラキノン；レテンキノン；7-8-9-10-テトラヒドロナフタセ(8)アントラセニ-7-12-ジオン。

また、光重合的開始剤として有用なものとしてジアセチルおよびベンジル等のvic-ケタルドニル化合物；ベンゾイン、ビバロイン等のα-ケタルドニルアルコールおよびエーテル；ベンゾインメチルおよびエチルエーテル、並びにα-炭化水素置換芳香族アシロイン、例えばα-メチルベンゾイン、α-アルリルベンゾインおよびα-フェ

ニル-ベンゾイン；およびα-α-ジアルコキシアルフェノン、例えばα-α-ジエトキシアセトフェノンがある。有効な重合開始剤としては芳香族ケトン、例えばベンゾフェノンおよび4-4'-ビスジアルキルアミノ-ベンゾフェノン、特にMichlerケトンと呼ばれるジメチルアミノ化合物がある。

一般的に、乾燥、貯蔵の間に熱重合反応を起さない禁止剤を混入せしめることは好ましいことではあるが、光重合性組成物には必ずしも不可欠のものではない。かかる熱重合禁止剤としては、P-メトキシフェノール、ヒドロキノン、およびアルキルまたはアリール置換ヒドロキノンまたはキノン、tert-ブチルカテコール、ピロガロール樹脂酸銅、ナフチルアミン、β-ナフトール、塩化第1銅、2-6-ジ-tert-ブチルp-クレゾール、2-2-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、フェノチアジン、ビリジン、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、p-トルキノン、クロラニル、アリールフオスフアイト、およびアリールアルキルホスフアイトがある。

所望ならば、前記組成物は染料や顔料を含有してもよい。最適な着色剤は、光重合性組成物と両立でき、感光性に少しの影響をも与えないものである。

次に列挙する化合物は、かかる着色剤を説明するものである；フクシン(C.I.42510)；オーラミン塩基(C.I.41000B)；カルコジメチルアントラキノン；2-3-シドグリーンS(C.I.44090)；パラマジエンタ(C.I.42500)；トリパロサン(C.I.42505)；ニューマジエンタ(C.I.42520)；アシッドバイオレットRRH(C.I.42425)；レッドバイオレット5RS(C.I.42690)；ナイルブルー2B(C.I.51185)；ニューメチレンブルーGG(C.I.51195)；C.I.ペイシックブルー20(C.I.42585)；アイオジングリーン(C.I.42556)；ナイトグリーンB(C.I.42115)；C.I.ダイレクトイエロー-9(C.I.19540)；C.I.アシッドイエロー-17(C.I.18965)；C.I.アシッドイエロー-29(C.I.18900)；タートラジン(C.I.19140)；サブラミンイエローG

(C.I.19300)；バフアローブラック10B(C.I.27790)；ナフタレンプラック12R(C.I.20350)；フアーストブラックL(C.I.51215)；エチルバイオレット(C.I.42600)；ポンタシルウールブルーBL(C.I.50305)；ポンタシルウールブルーGL(C.I.52320)；(カラーインデックス第2版による)。

光重合可能な要素は、化学的に活性な放射線に露光される。この露光は、ハーフトーン像またはプロセス透明度、例えばプロセス陰画または陽画ステンシルないしはマスクを通して行なわれる。露光はまた連続トーンの陰画または陽画を通して行なつてもよい。露光は、光重合性層にカバーシートを設けまたは設けずに接触法ないしは投影法で行なつてもよいし、カバーシートを用いる投影でもよい。これらの方は、当業界の専門家には明白なものである。

フリーラジカルを発生する付加重合開始剤は、化学的放射線(活性放射線)で活性化されるが、その感受性は、紫外線領域において最大である。その故に放射線源は、この紫外線を有効に放射するものにすべきである。点または広域放射線源が有効である。こうした放射線源としては、カーボンアーク、水銀蒸気アーク、紫外線放射性螢光体を設えた螢光灯、アルゴングローランプ、電子セン光体および写真用フラットド電球がある。これらのなかでもとりわけ水銀蒸気アーク、太陽ランプが好適である。ある場合には可視光線に露光してもよい。この場合には可視光線に感受性のある光開始剤を用いる必要がある。この光開始剤としては例えれば9·10-フェナントレンキノンがある。勿論、可視光線を有効に放射する線源を用いることはいうまでもない。上述の放射線源の多くは、かかる可視光線の必要量を供給する。

露光後、光重合性組成物は、例えればスプレージエットの衝突により、攪拌付の浸漬により、またはブラッシング、スクラッピング等により現像される。この現像法のうちブラッシングとスクラッピング法では、濃度0.01~1.0重量%のアルカリ水溶液を用いて所望の像に現像が行なわれる。

現像用の塩基としては、水酸化アルカリ金属、即ちリチウム、ナトリウムおよびカリウムの水酸

化物；弱酸の塩基反応アルカリ金属塩即ちリチウム、ナトリウムおよびカリウムの炭酸塩または重炭酸塩；塩基性度約 $1 \times 10^{-6}$ 以上のアミン即ちベンジル、ブチルおよびアリルアミン等の第1アミン；第2アミン例えればジメチルアミン、ベンジルメチルアミン；第3アミン例えればトリメチルアミン、トリエチルアミン；第1、第2、第3のヒドロキシルアミン例えればプロパンノール、ジエタノール、トリエタノールの各アミンおよび2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1·3-プロパンジオール；環式アミン例えればモルホリン、ピペラジン、ピベリジン、ピリジン；ポリアミン例えればヒドラジン、エチレンおよびヘキサメチレンアミン；水可溶性塩基性塩例えば上記各アミンの炭酸塩ないしは重炭酸塩；アンモニウムヒドロキシドおよびテトラ置換アンモニウムヒドロキシド例えればテトラメチル、テトラエチル、トリメチルベンジル、およびトリメチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、スルホニウムヒドロキシド例えればトリメチル、ジエチルメチル、ジメチルベンジルスルホニウムヒドロキシド、およびこれらの可溶性塩基性塩例えれば炭酸塩、重炭酸塩および硫酸化物；アルカリ金属リン酸塩およびピロリン酸塩例えればリン酸カリウムまたはリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウムまたはピロリン酸カリウム；テトラー置換(好ましくは全アルキル)ホスホニウム、アルソニウムおよびスチボニウムヒドロキシド例えればテトラメチルホスホニウムヒドロキシドがある。

光重合した組成物は、もし所望なら、公知の独立的ストリッピング処方である強アルカリの加熱水溶液に浸漬することにより容易に除去できる。

本発明は、次の各実施例によつて更に詳しく説明される。

### 実施例 1

次の溶液を1ミル厚さのポリエチルフィルム上に塗布し、GE-1500ワットのドライヤーの熱風流で20分間乾燥した。感受性層の乾燥後の厚さは約1ミルであつた。乾燥層を1ミル厚さのポリエチレンフィルムで覆つた。

溶液Aは、本発明の組成を示し、溶液Bは比較例を示す。

溶液A

13

(a) 50%スチレン、20%メチルメタクリレート、10%エチルアクリレート、20%メタクリル酸からなる共重合体；粘度(40%のメチルエチルケトン溶液で測定) 4500 cps 25°C

(b) エトキシル化ビスフェノールAジアクリレート \*

(c) テトラエチレングリコールジアクリレート

(d) ベンゾフェノン

(e) 4・4'-ビス-(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン

(f) ヒドロキノン

(g) ベンゾトリアゾール

(h) 色料

(i) メチルエチルケトン

\* SR-349, Startomer Industries 社のエトキシル化化合物の商標名

## 溶液B

(a) 75%スチレン、25%メタクリル酸の共重合体；粘度(40%のメチルエチルケトン溶液で測定) 1000 cps

(b) トリメチロールプロパントリアクリレート

(c) テトラエチレングリコールジアクリレート

(d) トリエチレングリコールジアセテート

(e) トリクロジルフオスフェート

(f) ベンゾフェノン

(g) 4・4'-ビス-(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン

(h) 2・2'-メチレン-1-ビス-(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)

(i) ベンゾトリアゾール

(j) 色料

14

(k) メチルエチルケトン 210.0 g

4.0.0 % 銅被覆エポキシガラスファイバー板をクレンザーでこすり洗い、拭いた後、水で完全にすすぐ。

5. 次いで、20秒間、12%の塩酸水溶液に浸漬し水ですすぎ、空気流で乾燥する。

14.0 g ポリエチレンカバーシートを除去し、奇麗な銅面と光重合性層が接するように、ポリエステル支持体を有する裸のレジスト被覆を横層する。接合

2.25 g <sup>10</sup> に当つては、ゴム被覆ローラを用い、速度2.1ト/分、121°C(250°F)、接点での圧力

0.30 g 4.26 kg/cm<sup>2</sup>(3ポンド/in<sup>2</sup>)で行なつた。ポリエステルフィルムで覆われた銅被覆ボードを、

0.03 g 400ワットの50アンペア水銀灯(距離1.21

0.12 g 15ンチ)を用いて、30秒間高コントラスト透明膜

0.07 g を通して露光した。

ポリエステル(ポリエチレンテレフタレート)支持フィルムを引きはがし、露光したレジスト層を、少量の界面活性剤を含有する1%~1.5%の

20 苛性ソーダ水溶液とトレイ中で搅拌し現像する。搅拌時間は、約1分である。搅拌後水洗する。この現像法は、溶液Aにもまた溶液Bにも満足のいくものであつた。

露光した銅の表面は、現像後ボードを20%の

25 過硫酸アンモニウム浴に30秒間浸漬し、水洗しさらに20%の塩酸溶液に30秒間浸漬し、水ですすぎ、空気流で乾燥して、洗浄される。この洗浄されたボードを、55°Cのピロリン酸銅メツキ浴中で、3.3アンペア/m<sup>2</sup>(30アンペア/ft<sup>2</sup>)

14.0 g <sup>30</sup> で45分間メツキした。両レジストとともに下地銅表面をピロリン酸銅メツキ浴の各成分から保護した。

1.02 g 2つの組成物間の主たる差異は、溶液Bが脆く可撓性の悪いフィルム形成性高分子結合剤を用い

2.28 g <sup>35</sup> ているため形成した感光性レジストフィルムに十分な可撓性を付与するために外部可塑剤(成分(c))

0.30 g (d)溶液B)を加える必要があるのに対し、溶液Aは、その共重合体が内部可塑性であり、よく改良されたフィルム形成材料である点である。この共

0.30 g <sup>40</sup> 重合体は、乾燥寛容度、保全性(フィルム粘着性)および静的負荷下のコールドフローまたはクリープ耐性が極めて優れていることである。

0.07 g 2つの溶液から形成されたフィルムの可撓性はサンドイッチ構造の帯状物からポリエチレンシ

15

トを除去し、ポール中につめ込みそれを取り出し引き伸ばす前述の試験法によつて測定された。

可撓性試験はまた強制対流炉中で10分間180°Fで乾燥した溶液A、Bからなるフィルムにも実施された。この試験法は、光重合性レジストフィルムの乾燥寛容度を決定するためのものである。良好な乾燥寛容度であることは、商業用レジストフィルムにとつて必要不可欠のことである。というのは、かかるレジストから作つた製品は、その可撓性が残存溶媒に影響されず、良好な貯蔵寿命を有するからである。

次の表は、溶液A、Bから形成した2つのフィルムが可撓性、表面粘着性、乾燥寛容度の点で重大な差異があることを示す。

表 A

組成	通常の乾燥		特別の乾燥後	
	可撓性	表面粘着性	可撓性	表面粘着性
溶液A	良好	低い	良好	低い
溶液B	やや良	少し粘着	貧弱	低い

コールドフローまたは塑性クリープは乾燥レジストフィルムにとつて重要な問題である。乾燥し25たレジストフィルムは種々の長さおよび幅のロール巻きで販売されている。これらのロール巻きにはある程度の張力が掛けられる。それは層間の左重ねまたはすべりを減殺するためのものである。ところがこの張力が塑性クリープを誘発する。コ30ールドフローの影響は、端の融解または連続層の端の融着である。この融着のためポリエステル基体から光重合性層を少し取り除かなくてはロール巻きを解くことができないし、また乾燥フィルムにピンホールや大きな不連続部を形成することになる。こうした現象の生じたレジストは、その剥離部に露光による重合が起らず、またプリント回路導体の切断がピンホール部で起り、消費者にとつて受容し難い欠点である。

コールドフローは、水溶液から形成する公知の40乾燥レジストフィルムにおいて特に顕著である。その典型的な例が溶液B組成物である。その原因は、結合剤樹脂が連鎖セグメントを含有するカルボン酸の大きな割合（普通20～25%）を含む

16

ことである。これらのセグメントは、フィルムを脆くする。このフィルムは外部可塑剤により可撓性のあるものにされるが、一面表面粘着性が増すと共にひどいクリープ性に繋がる。溶液Aは可撓性成分が結合剤重合体の骨格の1部をなしているのでかかる欠点を生じない。

前述のコールドフロー試験法を用いて、巻き上げ乾燥フィルムロールを貯蔵し実験した。この条件下では、溶液B組成物からなる厚さ2ミルの乾燥フォトレジストフィルムは、2週間で著しいコールドフローを示し、その巻きロールは1ヶ月の貯蔵で販売出来ないものになつた。他方、溶液Aの塗布液から作られたフィルムは端の融解がなくまた7ヶ月の貯蔵によつても内部ピンホールの形成がなかつた。

スウォード硬度テストを用いた結果を次に示す。

表 B

## スウォード硬度

組成	1ミルフィルム	2ミルフィルム
溶液A	16～18	10～12
溶液B	8～10	4～6

実験フィルムの写真を、既知の受容しうるコールドフロー特性を有するレジストフィルムの写真と比較した。溶液Aのフィルムは、溶液Bのフィルムに較べて少ないワイヤ目盛を示した。これは溶液Aのフィルムでは端ににじみ出しがほとんどないことを示す。

## 実施例 2

次の組成物を作り、厚さ1ミルのポリエステルフィルムの上に塗布し、実施例1で記した方法により厚さ約1ミルになるまで乾燥し、ポリエチレンで被覆する。

## 溶液C

(a) 50%ステレン、20%メチルメタクリレート10%エチルアクリレート、20%メタクリル酸の共重合体；粘度(40%メチルエチルケトン溶液で測定)40.0 g 4500 cps

17

(b) トリメチロールプロパントリ  
アクリレート

13.33g

も優れていた。

(c) テトラエチレングリコールジ  
アクリレート

6.67g

実施例 3

(d) ベンゾフェノン

2.25g

5 厚さ約1ミルまで乾燥し、ポリエチレンで被覆し

(e) 4・4'-ビス-(ジメチルア  
ミノ)-ベンゾフェノン

0.30g

た。

溶液D

(f) 2・2'-メチレンービス-(  
4-エチル-6-tert-ブ  
チルフェノール

0.30g

10

(a) 40%ステレン、5%メチル  
メタクリレート 25%エチルア  
クリレート、30%メタクリル  
酸の共重合体；粘度(40%メ  
チルエチルケトン溶液で測定)

4.00 g

(g) ベンゾトリアゾール

0.10g

(h) 染料

0.07g

5800 cps

(i) メチルエチルケトン

21.00 g

15

銅被覆エポキシフアイバーグラスボードを洗浄し、上述の組成物で横層する。対象ボードは、実施例1の溶液Bの組成物で作られたフィルムを横層したものである。各ボード共に実施例1で述べた方法により露光し、現像し、ピロリン酸銅浴中でメツキした。両レジストフィルム共に、加熱アルカリメツキ浴中でばらしいメツキが行なわれた。

実施例2では新規なレジストフィルムの物理的性質が単量体成分によつてどう変わるかを示す。溶液Cはエトキシル化ビスフェノール-Aジアクリレート(溶液A)の代わりにトリメチロールプロパントリアクリレートを用いる。この変換は、光重合性レジストフィルムの可撓性および乾燥寛容度にはほとんど影響を及ぼさない。しかしながら30スウオード硬度の点で表Cに示すように減殺している。

表 C  
スウオード硬度

組成	1ミルフィルム	2ミルフィルム
溶液A	16~18	10~12
溶液C	12~14	8~10

溶液Cの組成物から作られたロール巻きは、2ミルの厚さに塗布されたものであり、実施例1の方法によつてコールドフローがテストされた。その挙動は、溶液Bの組成物から作られたものより

18

も優れていた。

実施例 3

次の組成物を作り、ポリエステルフィルムの上に厚さ1ミルに塗布し、実施例1で述べた方法で厚さ約1ミルまで乾燥し、ポリエチレンで被覆した。

溶液D

(a) 40%ステレン、5%メチル  
メタクリレート 25%エチルア  
クリレート、30%メタクリル  
酸の共重合体；粘度(40%メ  
チルエチルケトン溶液で測定)

4.00 g

(b) トリメチロールプロパントリ  
アクリレート

14.0 g

(c) テトラエチレングリコールジ  
アクリレート

7.0 g

(d) ベンゾフェノン

1.50 g

(e) 4・4'-ビス-(ジメチルア  
ミノ)-ベンゾフェノン

0.20 g

(f) 2・2'-メチレンービス-(  
4-エチル-6-tert-ブ  
チルフェノール)

0.30 g

(g) トリルトリアゾール

0.04 g

(h) ベンゾトリアゾール

0.12 g

(i) 染料

0.06 g

(j) メチルエチルケトン

21.00 g

(k) メチルセロソルブ

10.5 g

銅被覆エポキシフアイバーグラスボードを洗浄し、上記のフィルムで横層し、実施例1の方法で露光した。フィルムの露光しない部分を、1.5%炭酸ナトリウム水溶液含有トレイ中で30~60秒攪拌して洗い流した。得られたボードを塩化第二鉄の45°ボーメ溶液でエッティングし、洗い、乾燥した。レジストを130下の3%苛性ソーダ液に2分浸漬して除去した。得られたボードは、良質のプリント回路ボードであつた。1ミルの感光性フィルムの可撓性と乾燥寛容度は良好でありスウオード硬度は12~14であつた。

実施例 4

銅被覆エポキシフアイバーグラスボードを実施例1のように洗浄し、乾燥した。このボードに次

19

の溶液のレジストフィルムを1ミルの厚さで積層した。

## 溶液E

(a) 47.5%スチレン、20%メチルメタクリレート、10%アクリロニトリル、22.5%メタクリル酸の共重合体；粘度(3.8%メチルエチルケトン溶液で測定)3700cps

(b) トリメチロールプロパントリアクリレート

(c) テトラエチレングリコールジアクリレート

(d) ベンゾフェノン

(e) 4・4'-ビス-(ジメチルアミノ)-ベンゾフェノン

(f) 2・2'-メチレン-ビス-(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)

(g) ベンゾトリアゾール

(h) 紫料

(i) メチルエチルケトン

横層ボードに実施例1記載の化学的活性放射線を照射する。レジストフィルムの未露光部を、2%のリン酸ナトリウムと少量の界面活性剤を含む水溶液とボードとをトレイ中で1分攪拌し除去する。

1ミルの光感受性フィルムの可撓性と乾燥対応度は良好であり、絶縁塗料の表面は粘着性がなくスウオード硬度は1.6~1.8であつた。

上記の2%リン酸三ナトリウムで現像したボードを更に実施例1のように洗浄し、5.5%のピロリン酸銅メツキ浴中で4.5分、3.3アンペア/ $m^2$ (30アンペア/ $ft^2$ )でメツキした。すばらしい結果が得られた。

## 実施例5

実施例1の光重合性溶液Aを、亜鉛、マグネシウム、銅の各プリント板に被覆した。約1ミルの厚になるまで暖風で乾燥し、次いでポリビニルアルコールの稀薄溶液を塗布し、乾燥した。水可溶性重合体は酸素に対する薄い保護膜を形成した。これらの反応し易い金属板は相当の間貯蔵可能となつた。

20

化学的活性灯に適当なネガを介して露光し、未露光感光性層と水溶性トップコートを同時に現像し、エッティング用金属板に仕上げた。光重合した像は金属プリント板の製造に通常用いられる強いエッティング工程に対してもすばらしい耐性を示した。これらのレジストは、通常のエッティング剤、即ち塩化第二鉄、硝酸、フィルム形成剤およびエッティングの形状をコントロールするため通常に添加されるパンキング剤により耐性を示した。

## 4.0.0 8 実施例6

実施例5において水可溶性重合体の代わりに保護層として1ミルのポリエステルフィルムを用いた以外は同様の実施を行なつた。化学的活性灯に露光した後、アルカリ水溶液で現像する前に保護層を除去した。実施例5のように光重合した像はプリント板の強いエッティングに対して著しい耐性を示した。

## 実施例7

実施例1の溶液Aをポリエステルフィルムに1ミルの厚さで塗布し空気で乾燥し、1ミル厚さのポリエチレンフィルムで覆つた。これらのサンドイツチ三層構造のフィルムは、シートないしはロールの状態で、ほとんど変化なく長時間貯蔵できた。使用に先立ちポリエチレンカバーフィルムを取り除き、感光層を実施例5の金属プレートに接合し、横層する。化学的活性灯に露光し、保護ポリエステル層を取り除き、アルカリ溶液中で現像する。実施例5のように光重合像はプリント板の強いエッティングに対しすばらしい耐性を示した。

## 30 実施例8

実施例1の溶液Aを、実施例5、6、7に記したようにオフセット石版印刷の常法に従つて薄いアルミニウム板上に被覆する。化学的活性灯の露光、アルカリ溶液による現像を行なつた。光重合像は、インク受容体としてすばらしいものであつた。またすばらしい摩擦抵抗をも示した。この実施例のプレートは、オフセット石版印刷に良好な結果をもつて使用された。

## 実施例9

実施例1の溶液Aは、実施例5、6、7に示したように織布、メッシュ様基体の上に塗布された。化学的活性灯への露光、アルカリ水溶液による現像を行なつた。光重合像は、すばらしいマスクを示した。この応用は、絹のスクリーンプリントに

21

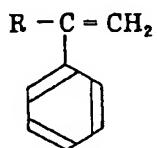
も有効である。

以下に本発明の実施態様を記す。

1.(A) 実質的に1ないしそれ以上の100℃以上  
の沸点を有する非ガス状化合物の実質的に1  
種またはそれ以上の附加重合性物質10～5  
60重量部

(B) 光によりフリーラジカルを発生する附加重  
合開始剤系、および

(C) 40～90重量部のあらかじめ形成された  
巨大分子の高分子結合剤であつて、その重合  
体は、一般式



15

(式中Rは水素、炭素数1～6のアルキル基  
またはハロゲンである)

で表わされる群から選ばれた1またはそれ以  
上のスチレン型化合物またはそれらの環置換  
誘導体を含有する第1単量体物量と、

1またはそれ以上のアルキルアクリレート、  
アルキルメタクリレート、ヒドロキシアルキ  
ルアクリレートまたはヒドロキシアルキルメ  
タクリレートの群から選ばれ、アルキル基は  
炭素数1～6、ヒドロキシアルキル基は炭素  
原子数2～6である化合物を含有する第2の  
単量体と、

1種またはそれ以上の炭素数3～15のα-30  
β-不飽和カルボキシル基含有単量体を含有  
する第3の単量体物質

からなり、各単量体物質の割合は、結合剤を稀  
薄アルカリ水溶液に可溶性にする割合であり、  
しかも光重合性組成物が外部可塑剤の添加なし  
で可撓性を保持できる割合である事を特徴とす  
る光重合性組成物。

2. 第1単量体物質がスチレンである第1項記載  
の光重合性組成物。

3. 第2単量体物質がメチルメタクリレートまた  
はエチルアクリレートまたはそれらの混合物で  
ある第1項記載の光重合性組成物。

4. 第3単量体物質がメタクリル酸である第1項  
記載の光重合性組成物。

22

5. 付加重合性物質が1またはそれ以上のポリオ  
ールの不飽和エステルである第1項記載の光重  
合性組成物。

6. 付加重合性物質がトリメチロールプロパン、  
トリアクリレートおよびテトラエチレングリコ  
ールジアクリレートである第1項記載の光重合  
性組成物。

7. 付加重合性物質がジエトキシル化ビスフェノ  
ールAジアクリレートおよびテトラエチレング  
リコールジアクリレートである第1項記載の光  
重合性組成物。

8. 次の各構成からなる積層体：

(A) 銅または銅合金からなる金属基体

(B) 沸点100℃以上の非ガス状の付加重合可  
能な化合物；フリーラジカル発生付加重合開  
始剤系；および共重合成分の第1単量体がス  
チレン型物質であり、第2単量体がアクリレ  
ート型物質であり、第3単量体が、炭素原子  
数3～15を有する不飽和カルボキシル基含有  
単量体であつて、不飽和カルボキシル基含有  
単量体に対する各単量体の割合は生成した  
結合剤を稀薄アルカリ水溶液に可溶にし、か  
つ外部可塑剤なしで可撓性を付与する成分割  
合の共重合体からなる光重合可能な中間層、  
および

(C) 酸素不透過性の被覆層。

9.(A) 沸点100℃以上の非ガス状付加重合可  
能な物質；フリーラジカルを発生する付加重合  
開始剤系、共重合体の第1単量体がスチレン  
型物質であり、第2単量体がアクリレート型  
物質であり、そして第3単量体が炭素原子数  
3～15である不飽和カルボキシル基含有単  
量体であつて、この共重合体成分の各単量体  
の不飽和カルボキシル基含有単量体に対する  
比が、光重合性組成物の可撓性が外部可塑剤  
なしで付与され、かつ前記各単量体から得ら  
れる結合剤を、稀薄アルカリ水溶液に可溶  
性にする割合である、光重合可能な層を製造  
し、

(B) 前記の光重合可能な層を化学的活性光線に  
露光し、そして

(C) 稀薄アルカリ水溶液で前記層を洗浄し、光  
重合可能な層の未露光部を除去する  
事より成る事を特徴とするフォトレジストの製

造法。

10. 光重合可能な層を基体に塗布し、光重合性層の未露光部分で被覆された基体の部分を洗浄により剝離することからなる第9項記載の方法。
11. 光重合性層を前記の洗浄を完了した後に、前5記基体の非被覆部を永久的に変性するために光重合可能な層を処理する第10項記載の方法。
- 12(A) 1またはそれ以上のポリオールの不飽和エステルであつて、その沸点が100℃以上のもの10～60重量部の付加重合性物質。  
(B) 光開始でフリーラジカルを発生する付加重

合開始剤系、および

- (C) 共重合体成分がステレン、メチルメタクリレート、エチルアクリレートおよびメタクリル酸であつて、その単量体割合が、結合剤を稀薄アルカリ水溶液に可溶性にし、かつ外部可塑剤なしで結合剤に可撓性が付与される割合である共重合体の40～90重量部のあらかじめ形成された巨大分子の高分子結合剤から成ることを特徴とする光重合性重合体。
- 10 13. 第1～8項記載の光重合性組成物を化学的活性線に露光することによつて得られる製品。